

553, 240

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 11 日 (11.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/096470 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B22F 9/24, H01B 1/22, 13/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006053
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 27 日 (27.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-123063 2003 年 4 月 28 日 (28.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋 5-11-3 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 賢二 (KATO, Kenji) [JP/JP]; 〒2728588 千葉県市川市中国分 3-18-5 住友金属鉱山株式会社、市川研究所内 Chiba (JP). 行延 雅也 (YUKINOBU, Masaya) [JP/JP]; 〒2728588 千葉県市川市中国分 3-18-5 住友金属鉱山株式会社、市川研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 上田 章三 (UEDA, Shozo); 〒1700013 東京都豊島区東池袋 1-48-10、25 山京ビル 901 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING LIQUID COLLOIDAL DISPERSION OF SILVER PARTICLES, LIQUID COLLOIDAL DISPERSION OF SILVER PARTICLES, AND SILVER CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 銀微粒子コロイド分散液の製造方法と銀微粒子コロイド分散液および銀導電膜

(57) Abstract: A method for preparing a liquid colloidal dispersion of silver particles which dispersion enables to easily form a silver conductive layer or an antibacterial coating by screen printing or the like is characterized by comprising a reaction step wherein an aqueous solution of silver nitrate is reacted with a mixture of an aqueous solution of iron(II) sulfate and an aqueous solution of sodium citrate to form an aggregate of silver particles, a filtering step wherein the thus-formed aggregate of silver particles is filtered to obtain a cake of silver particle aggregate, a dispersing step wherein purified water is added into the cake to obtain a first aqueous colloidal dispersion of silver particles in which silver particles are dispersed in the purified water, and a concentrating/cleaning step wherein the first aqueous colloidal dispersion of silver particles is concentrated and cleaned.

(57) 要約: スクリーン印刷などにより銀導電層や抗菌コーティングなどを簡単に形成できる銀微粒子コロイド分散液の製造方法で、硫酸鉄(II)水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に、硝酸銀水溶液を反応させて銀微粒子凝集体を生成させる反応工程と、得られた銀微粒子凝集体を濾過して銀微粒子凝集体のケーキを得る濾過工程と、このケーキに純水を加えて純水中に銀微粒子が分散した銀微粒子コロイド水系第一分散液を得る分散工程と、この銀微粒子コロイド水系第一分散液を濃縮・洗浄する濃縮・洗浄工程とを備えることを特徴とする。

WO 2004/096470 A1

明 細 書

銀微粒子コロイド分散液の製造方法と銀微粒子コロイド分散液および銀導電膜

技術分野

- 5 この発明は、基板上に形成される銀導電層や抗菌コーティングなどを、スクリーン印刷、インクジェット印刷などの印刷法により簡単に形成するために用いる銀微粒子コロイド分散液に係り、特に、分散剤を含まない銀微粒子コロイド分散液の製造方法とこの方法により得られる銀微粒子コロイド分散液およびこの銀微粒子コロイド分散液を用いて形成される銀導電膜に関するものである。

10

背景技術

- 従来の銀微粒子コロイド分散液は、銀などの貴金属微粒子を10重量%までの低濃度で溶媒中に分散させたものであり、コンピュータディスプレイなどの漏洩電磁波防止に用いられる透明導電層形成用塗布液（特開平11-329071号
15 公報および特開2000-268639号公報参照）や、抗菌コーティング形成用塗布液（特開平4-321628号公報参照）などとして用いられている。

- 例えば、コンピュータディスプレイなどの漏洩電磁波防止の用途では、上記透明導電層形成用塗布液を陰極線管（CRT）の前面ガラス（前面板）にスピンコート法などにより塗布し、乾燥した後、200℃程度の温度で焼成して、透明導
20 電層を形成している。

しかし、最近では、用途に応じて更に簡単に銀導電層などを形成するため、銀微粒子が高濃度に分散された銀微粒子コロイド分散ペーストを用いて、スクリーン印刷などの印刷法により印刷・塗布し、200℃程度の温度で焼成する方法も提案されている（特開2002-334618号公報参照）。

- 25 ただし、この用途で用いられる銀微粒子コロイド分散ペーストは、銀を減圧下のガス中で蒸発・凝縮させ、分散剤を含んだ溶剤中に回収するガス中蒸発法を用

いて製造されていた。そのため、非常に生産性が悪く、従って得られる銀微粒子コロイド分散ペーストも非常に高価であった。更に、上記銀微粒子コロイド分散ペーストには、分散安定性を高めるため、銀微粒子の表面に強く結合する分散剤などが含まれているため、印刷・乾燥した後高温加熱処理して分解除去する必

5 要があり、好ましいとは言えなかった。

また、銀微粒子を湿式反応で生成させて銀微粒子が高濃度に分散された銀微粒子コロイド分散液を製造する方法（特開2003-103158号公報参照）も提案されているが、上記反応時に生成した銀微粒子の分散安定性を高めるため銀微粒子の表面に強く結合する高分子分散剤を用いている。このため、銀微粒子が
10 高濃度に分散されたこの銀微粒子コロイド分散液を用いて銀導電膜を形成した場合、低温での加熱処理では形成される銀導電膜の抵抗値が低下しづらいという問題があった。

更に、上記銀微粒子コロイド分散ペーストなどの銀微粒子コロイド分散液について、スクリーン印刷、グラビア印刷、インクジェット印刷等の各種印刷・塗布
15 方式に対応させるためには、銀微粒子コロイド分散液の粘度を自由に調整できることが求められ、一般にはバインダー樹脂等の粘度調整成分を系に添加して行われている。ところが、上述した分散剤と同様に、添加した粘度調整成分が高温での加熱処理を必要とするなど、形成される銀導電膜の導電性を悪化させる等の問題を引起こしていた。

20

発明の開示

本発明はこのような従来の事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、銀微粒子コロイド分散ペーストなどの銀微粒子コロイド分散液の従来における製造方法に比べ、簡単で、かつ、生産性に優れた、水系、水-有機溶媒系および有機溶媒系の銀微粒子コロイド分散液の製造方法を提供することにある。
25

また、本発明の他の目的とするところは、分散安定性に優れ、各種印刷・塗布

方式に対応可能で、しかも印刷又は塗布後の加熱処理温度が低い場合でも高い導電膜が得られる、水系、水一有機溶媒系および有機溶媒系の安価な銀微粒子コロイド分散液を提供し、合わせてこれ等銀微粒子コロイド分散液を用いて形成される銀導電膜を提供することにある。

- 5 すなわち、本発明に係る水系の銀微粒子コロイド分散液の製造方法は、硫酸鉄(II)水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に、硝酸銀水溶液を反応させて銀微粒子凝集体を生成させる反応工程と、得られた銀微粒子凝集体を濾過して銀微粒子凝集体のケーキを得る濾過工程と、このケーキに純水を加えて純水中に銀微粒子が分散した銀微粒子コロイド水系第一分散液を得る分散工程と、この銀
- 10 微粒子コロイド水系第一分散液を濃縮・洗浄する濃縮・洗浄工程とを備えることを特徴とし、この方法により得られる本発明に係る水系の銀微粒子コロイド分散液は、水を溶媒とし、銀微粒子が10～70重量%の濃度で分散しており、分散剤を含まず、銀微粒子を除去した溶媒部分の電気伝導度が $200\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることを特徴とする。
- 15 また、本発明に係る水一有機溶媒系の銀微粒子コロイド分散液の製造方法は、硫酸鉄(II)水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に、硝酸銀水溶液を反応させて銀微粒子凝集体を生成させる反応工程と、得られた銀微粒子凝集体を濾過して銀微粒子凝集体のケーキを得る濾過工程と、このケーキに純水を加えて純水中に銀微粒子が分散した銀微粒子コロイド水系第一分散液を得る分散工程と、
- 20 この銀微粒子コロイド水系第一分散液を濃縮・洗浄して銀微粒子コロイド水系第二分散液を得る濃縮・洗浄工程と、この銀微粒子コロイド水系第二分散液に有機溶媒を加える希釈・粘度調整工程を備えることを特徴とし、この方法により得られる本発明に係る水一有機溶媒系の銀微粒子コロイド分散液は、水、および有機溶媒を溶媒とし、銀微粒子が10～70重量%の濃度で分散しており、分散剤を
- 25 含まず、粘度が $1\sim 1,000,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ の範囲に制御されていることを特徴とする。

次に、本発明に係る有機溶媒系の銀微粒子コロイド分散液の製造方法は、硫酸鉄（II）水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に、硝酸銀水溶液を反応させて銀微粒子凝集体を生成させる反応工程と、得られた銀微粒子凝集体を濾過して銀微粒子凝集体のケーキを得る濾過工程と、このケーキに純水を加えて純水中に銀微粒子が分散した銀微粒子コロイド水系第一分散液を得る分散工程と、この銀微粒子コロイド水系第一分散液を濃縮・洗浄して銀微粒子コロイド水系第二分散液を得る濃縮・洗浄工程と、この銀微粒子コロイド水系第二分散液に有機溶媒を加えた後水分を除去する溶媒置換工程を備えることを特徴とし、この方法により得られる本発明に係る有機溶媒系の銀微粒子コロイド分散液は、有機溶媒に、
5 銀微粒子が10～70重量%の濃度で分散しており、分散剤を含まず、粘度が1～1,000,000 mPa・sの範囲に制御されていることを特徴とする。

また、本発明に係る銀導電膜は、水系、水-有機溶媒系および有機溶媒系の上記銀微粒子コロイド分散液を用いて形成されることを特徴とする。

本発明によれば、従来における銀微粒子コロイド分散液の製造方法に比べて簡単でかつ生産性に優れた方法により、極めて安価で、分散安定性に優れ、印刷又は塗布後の加熱処理温度が低い場合でも高い導電膜が得られ、しかも各種印刷・塗布方式に対応可能な銀微粒子コロイド分散液を提供することができる。

図面の簡単な説明

20 第1図は、本発明の実施例4と5に係る銀導電膜および比較例2に係る銀導電膜の反射プロファイルを示すグラフ図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をより詳細に説明する。

25 まず、銀微粒子コロイド分散液の製造方法としては、幾つかの方法が既に知られているが、その中でもCarey-Lea法 [Am. J. Sci., 37, 4

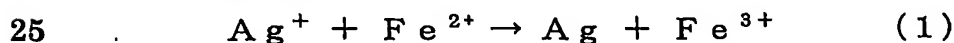
7 (1889)、Am. J. Sci., 38 (1889) 参照] は、銀微粒子の粒径が小さく、比較的高濃度なコロイド分散液が容易に得られる利点があるため、広く一般に用いられている。

5 この Carey-Lea 法によれば、硫酸鉄 (II) 水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に、硝酸銀水溶液を混合して反応させ、得られた銀微粒子凝集体を濾過・洗浄した後、得られた銀微粒子凝集体のケーキに純水を加えることにより、銀微粒子コロイド分散液を得ることができる。この Carey-Lea 法で得られる銀微粒子コロイド分散液の銀微粒子濃度は、0.1～10 重量%であって、10 重量%を超えると凝集しやすくなる。

10 尚、上記硫酸鉄 (II) 水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に、硝酸銀水溶液を混合する場合には、いずれか片方の水溶液が入った容器に他方の水溶液を一気に加える方法が採られている。しかし、このような混合方法では、生産性・生産効率が悪いばかりでなく、液同士の混合並びに反応が不均一になりやすく、得られる銀微粒子の粒径が不均一になるなどの欠点がある。これらの欠点をなくすためには、硫酸鉄 (II) 水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に硝酸
15 銀水溶液を混合する際に、スタティックミキサー（機械的可動部分が存在しない混合装置）を用いて、混合・反応状態を一定に保ちながら連続的に銀微粒子を生成させる方法が望ましい。

ただし、本発明で用いる銀微粒子コロイド分散液は、このような硫酸鉄 (II) 水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に、硝酸銀水溶液を混合する際の混
20 合・反応形態にかかわらず、上記 Carey-Lea 法の反応で得られるものであれば問題なく用いることが可能である。

前述の Carey-Lea 法における銀微粒子の生成反応は、下記化学式 (1) のように表される。



上記の反応により生成した銀微粒子は、共存するクエン酸イオンの保護作用を受けると同時に、高濃度の鉄イオン、ナトリウムイオンなどにより急速に凝集するため、クエン酸イオンで保護された銀微粒子の凝集体を形成する。これら一連の反応は、硫酸鉄（II）水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に硝酸銀水溶液を混合した後1～2秒以内に起きるため、得られる銀微粒子の粒径などの特性は両水溶液の混合状態に依存する。

通常のカレーリー法を用いた場合、一般的に粒径5～15nm程度の銀微粒子が一度の処理で得られるが、前述のスタティックミキサーを用いて混合する方法では、例えば、粒径2～7nm、あるいは10～15nmという具合に、粒径の制御をしながらの連続製造が可能となる。即ち、混合する水溶液の液温や流量（流入速度）、スタティックミキサーの構造などを適切に設定することで、銀微粒子の粒径を制御することが可能である。例えば、液温を上げると粒径は大きくなり、流量を上げると粒径は小さくなる傾向にある。また、スタティックミキサーの構造についても、従来型のねじり羽根を交互に配置したタイプに替えると、粒径は大きくなる。

本発明に係る銀微粒子コロイド分散液を用いて印刷法により銀導電膜を得るためには、銀微粒子の平均粒径が1～30nmであることが好ましい。平均粒径が1nm未満では、その銀微粒子の製造が困難であると同時に、銀微粒子コロイド分散液の分散安定性も低下する。逆に平均粒径が30nmを超えると、銀微粒子コロイド分散液の印刷及び乾燥後の加熱処理において銀微粒子同士の焼結が進み難くなり、低抵抗の導電膜を得ることが難しい。尚、ここで言う粒径とは、透過電子顕微鏡（TEM）で観察される銀微粒子の粒径である。

上記の反応工程で生成した銀微粒子凝集体は、次の濾過工程で濾別され、銀微粒子凝集体のケーキが得られる。銀微粒子凝集体ケーキの濾過には、メンブレンフィルター濾過、遠心分離、フィルタープレスなどの常用の方法を用いることが

できる。また、この濾過工程においては、銀微粒子が洗い出されない程度の少量の純水でケーキの洗浄を行うことも可能である。

次に、分散工程において、銀微粒子凝集体のケーキに純水を加えることによって、液中の鉄イオンとナトリウムの濃度が大幅に低下するため、凝集要因がなくなり、クエン酸イオンで保護された銀微粒子は液中に再分散して、銀微粒子コロイド分散液が得られる。このようなコロイドの製造方法は、一般的に“洗い出し法”と呼ばれている。

以上のようにして得られた銀微粒子のコロイド分散液（銀微粒子濃度：0.1～10重量%）（すなわち、銀微粒子コロイド水系第一分散液）は、濃縮・洗浄工程にて濃縮及び洗浄することにより、水の溶媒中に銀微粒子が高濃度に分散した本発明に係る水系の銀微粒子コロイド分散液（すなわち、銀微粒子コロイド水系第二分散液）とすることができる。銀微粒子コロイド水系第一分散液の濃縮処理は、減圧エバポレーター、限外濾過などの常用の方法で行うことができる。また、洗浄処理は、透析、電気透析、イオン交換、限外濾過などの方法を用いて行うことができる。中でも限外濾過法は、濃縮処理と洗浄処理を同時に行うことが可能となるため、好ましい方法である。

また、上記銀微粒子コロイド水系第二分散液においては、洗浄処理により溶媒中の電解質濃度が低下するため、銀微粒子の分散安定性が向上する。これは、電解質濃度が高い場合には一般にコロイドは電解質で凝集してしまうが、電解質濃度が低いと凝集が妨げられるからである。銀微粒子の分散安定性を実用レベルまで高めるためには、銀微粒子コロイド水系第二分散液（すなわち、本発明に係る水系の銀微粒子コロイド分散液）から銀微粒子を除去した溶媒部分の電気伝導度が200 μ S（ジーメンズ）/cm以下となるまで、電解質濃度を低下させることが好ましい。

尚、上記銀微粒子コロイド水系第二分散液（すなわち、本発明に係る水系の銀微粒子コロイド分散液）の銀微粒子は、前述の乾式法や一般の湿式法等で得られ

た銀微粒子コロイド分散液において一般に用いられる界面活性剤や高分子分散剤は全く含んでいない。C a r e y - L e a 法に由来し、わずかに残存するクエン酸イオンが銀含有微粒子を安定化させていると考えられるが、前述の洗浄処理により取除かれるため、その含有量が極めて少なく、具体的な含有量は測定できない。

5 い。

ところで、上記銀微粒子コロイド水系第二分散液（すなわち、本発明に係る水系の銀微粒子コロイド分散液）は、溶媒が水系のため、プラスチック等の基材の種類によっては成膜工程においてハジキ等の塗布欠陥を生じることがある。

- そこで、希釈・粘度調整工程により銀微粒子コロイド水系第二分散液に有機溶剤を加えて本発明に係る水-有機溶剤系の銀微粒子コロイド分散液とする。この水-有機溶剤系の銀微粒子コロイド分散液の塗布性は有機溶媒の添加により大幅に改善される。ここで、用いる有機溶媒、および銀微粒子コロイド水系第二分散液の洗浄度、水分含有量を変えることにより、特にバインダー樹脂等の粘度調整剤を添加することなく、得られる水-有機溶剤系の銀微粒子コロイド分散液の粘度を、例えば $1 \sim 1,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内で自由に制御することもできる。例えば、銀微粒子コロイド水系第二分散液の洗浄度を上げて不純物を低下させると粘度は上昇し、有機溶媒の添加に関しては、エタノール等のアルコール類は粘度上昇させ、エチレングリコール等は粘度を低下させ、水分含有量に関しては高くすると粘度低下する傾向がある。この現象のメカニズムに関しては不明であるが、ある種の有機溶媒の作用によって、銀微粒子同士が、コロイド分散液中で、再分散可能な状態で緩やかに結びついた構造を形成していると推測される。これは、本発明に係る銀微粒子コロイド分散液の粘度測定において、例えば、ずり速度が低い場合には、 $10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度の高粘度のものが、ずり速度が速い場合には、 $2000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度まで低下する現象（チキソトロピー）からも示唆される。
- 10
- 15
- 20
- 25

また、別の方法として、上記銀微粒子コロイド水系第二分散液に有機溶媒を加えた後水分を除去する溶媒置換工程により、有機溶媒系（非水系）の銀微粒子コロイド分散液とする。この有機溶媒系（非水系）の銀微粒子コロイド分散液の塗布性も、水分を含まない非水系のため、前述の水分に起因する塗布欠陥を大幅に改善できる。ここで、用いる銀微粒子コロイド水系第二分散液の洗浄度、および有機溶媒を変えることにより、特にバインダー樹脂等の粘度調整剤を添加することなく、得られる有機溶媒系（非水系）の銀微粒子コロイド分散液の粘度を、例えば $1 \sim 1,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内で自由に制御することもできる。

例えば、銀微粒子コロイド水系第二分散液の洗浄度を上げて不純物を低下させると粘度は上昇し、有機溶媒の添加に関しては、エタノール等のアルコール類は粘度上昇させ、エチレングリコール等は粘度を低下させる。この現象のメカニズムに関しては不明であるが、ある種の有機溶媒の作用によって、銀微粒子同士が、コロイド分散液中で、再分散可能な状態で緩やかに結びついた構造を形成していると推測される。これは、本発明に係る銀微粒子コロイド分散液の粘度測定において、例えば、ずり速度が低い場合には、 $10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度の高粘度のものが、ずり速度が速い場合には、 $2000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度まで低下する現象（チキソトロピー）からも示唆される。

尚、電解質濃度の低下により、銀微粒子の分散安定性が向上するのは、有機溶剤が配合された水-有機溶剤系の銀微粒子コロイド分散液においても、また、有機溶媒に銀微粒子が分散された有機溶媒系（非水系）の銀微粒子コロイド分散液においても同様である。例えば、銀微粒子コロイド水系第二分散液に有機溶媒を加えて水-有機溶剤系の銀微粒子コロイド分散液を得る希釈・粘度調整工程において、あるいは、銀微粒子コロイド水系第二分散液に有機溶媒を加えた後水分を除去する溶媒置換工程の前後のいずれかにおいて、更にイオン交換樹脂を添加する等の洗浄工程を付加しても良い。

上記有機溶媒として、少なくともジメチルスルホキシドを含む有機溶媒を用いることが好ましい。ジメチルスルホキシドは銀微粒子に作用して銀微粒子コロイド分散液の安定性を向上させる効果があるからである。水一有機溶剤系の本発明に係る銀微粒子コロイド分散液では、ジメチルスルホキシドに銀微粒子の安定効果があることを、ジメチルスルホキシドを添加した水一有機溶剤系の銀微粒子コロイド分散液を用いて形成された銀導電膜が高い可視光線反射率を示すことで見出している。図1に本発明に係る実施例4の銀導電膜（ジメチルスルホキシド添加）と比較例2に係る銀導電膜（ジメチルスルホキシド無添加）を示すが、ジメチルスルホキシドを添加した水一有機溶剤系の銀微粒子コロイド分散液で得られた銀導電膜は、銀微粒子が安定化され、塗膜の乾燥工程において、凝集が生じにくくなったため、最密充填が図られて可視光線反射率が向上したものと考えている。

また、有機溶媒系（非水系）の本発明に係る銀微粒子コロイド分散液でも、ジメチルスルホキシドに銀微粒子の安定効果があることを、銀微粒子コロイド水系第二分散液に高沸点有機溶媒を少量加えた後水分を除去する溶媒置換工程により得られる、銀微粒子と高沸点有機溶媒からなる固体状の高濃度銀ケーキ（銀含有量：80～90重量%）の再分散挙動から見出している。すなわち、高沸点有機溶媒にジメチルスルホキシドを用いた場合は、その高濃度銀ケーキが他の有機溶媒に対し可逆的に再分散し、有機溶媒系（非水系）の銀微粒子コロイド分散液が得られるのに対し、ジメチルスルホキシド以外の高沸点有機溶媒、例えばγ-ブチロラクトン等で同様の操作を行った場合、その高濃度銀ケーキは他の有機溶媒に対し可逆的に再分散しない。これは、ジメチルスルホキシドが銀微粒子の表面に吸着し、保護作用を有するため、微粒子同士の不可逆的凝集を防止していると考えられる。

ここで、ジメチルスルホキシドの配合量は、銀微粒子100重量部に対し、0.5～300重量部が良く、好ましくは2～50重量部が良い。0.5重量部未満

ではジメチルスルホキシドの添加効果が見られず、300重量部を超えても銀微粒子の安定性が更なる向上は見られず、印刷・塗布後の乾燥時間が長くなるだけである。

- また、ジメチルスルホキシド以外の有機溶媒としては、上記銀微粒子コロイド
- 5 水系第二分散液との相溶性、基板に対する溶解性、成膜条件を考慮して、適宜選定することができる。例えば、メタノール (MA)、エタノール (EA)、1-プロパノール (NPA)、イソプロパノール (IPA)、ブタノール、ペンタノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール (DAA) 等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン (MEK)、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン (MIBK)、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン系
- 10 溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル (MCS)、エチレングリコールモノエチルエーテル (ECS)、エチレングリコールイソプロピルエーテル (IPC)、プロピレングリコールメチルエーテル (PGM)、プロピレングリコールエチルエーテル (PE)、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート
- 15 (PGM-AC)、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート (PE-AC)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリ
- 20 リコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコール誘導体、ホルムアミド (FA)、N-メチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド、N-メチル
- 25 2-ピロリドン (NMP)、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン (THF)、クロロホルム、メシチレン、

ドデシルベンゼン等のベンゼン誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- 特に、有機溶媒系（非水系）の銀微粒子コロイド分散液を用いたインクジェット印刷においては、印刷性、ノズルの詰まり等を考慮すると、溶媒の粘度を数〜数十 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、好ましくは、5〜20 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度に、主要溶媒の沸点（蒸発速度と相関あり）を130〜280℃程度、好ましくは、150〜250℃とすることが好ましい。また、ハジキなど生じず、優れた塗布性も有するためには、比較的低い表面張力を有することが必要で、これらの観点から、具体的には、エチレングリコールモノブチルエーテル（沸点：170℃、粘度：3.15 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、表面張力：27.4 dyn/cm ）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点：194℃、粘度：3.48 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、表面張力：34.8 dyn/cm ）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（沸点：202℃、粘度：3.71 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、表面張力：31.8 dyn/cm ）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点：230℃、粘度：6.49 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、表面張力：33.6 dyn/cm ）等のエチレングリコール誘導体やジエチレングリコール誘導体を主要溶媒として用いることが好ましい。

- 上述した濃縮・洗浄工程を経て得られる水系の銀微粒子コロイド分散液中における銀微粒子の濃度、濃縮・洗浄工程と希釈・粘度調整工程を経て得られる水-有機溶媒系の銀微粒子コロイド分散液中における銀微粒子の濃度、および、上述した濃縮・洗浄工程と溶媒置換工程を経て得られる有機溶媒系（非水系）の銀微粒子コロイド分散液中における銀微粒子の濃度は10〜70重量%とすることが好ましく、15〜60重量%の範囲が更に好ましい。銀微粒子の濃度は、10重量%未満では一回の印刷で十分な厚さの膜を得ることが困難であり、特に15重量%以上とすることで優れた低抵抗の銀導電膜を印刷法で安定して形成することができる。逆に濃度が70重量%を超えると、銀微粒子コロイド分散液における銀微粒子の分散安定性が悪化する場合があり、また上述の様に、流動性を保つこ

とが困難になり、固体ケーキ状になる場合がある。ただし、有機溶媒系（非水系）の銀微粒子コロイド分散液においては、上記銀微粒子の固体ケーキを有機溶媒に再分散させて銀微粒子コロイド分散液としてもよい。

本発明に係る銀微粒子コロイド分散液の製造方法では、導電層などの形成に適した平均粒径 $1 \sim 30 \text{ nm}$ の銀微粒子が、水溶液中、水と有機溶媒の混合溶液中、あるいは、有機溶媒中に分散され、この銀微粒子を印刷法に適用し得る高濃度で含み、分散剤を含まずかつ他の不純物が少なく、分散安定性に優れた銀微粒子コロイド分散液を簡単に製造することができる。

そして、この方法で得られた銀微粒子コロイド分散液は、分散安定性に優れるだけでなく、粘度を自由に制御できるため各種印刷・塗布方式に対応可能で、例えば、スクリーン印刷、グラビア印刷、インクジェット印刷、ワイヤーバーコーティング法、ドクターブレードコーティング法、ロールコーティング法、スピンコーティング法等を用いることができ、抗菌コーティングや導電層の形成に好適に使用できるうえ、印刷・塗布後の加熱処理温度が低い場合でも高い導電性を有する導電膜を実現できる。

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、本文中の「%」は「重量%」を示し、また「部」は「重量部」を示している。

〔実施例 1〕

23.1%硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 水溶液 3900 g と 37.5%クエン酸ナトリウム [$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COONa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] 水溶液 4800 g との混合液と、9.1%硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液 3300 g とを、それぞれ 870 g / 分及び 330 g / 分の流量で、スタティックミキサー（シンユー技研製、特開平 11-82919 号公報記載の構造を有するもの）を用いて 10 分間混合し、銀微粒子凝集体を含む反応液を得た。尚、上記混合時における硫酸鉄水溶液とク

エン酸ナトリウム水溶液の混合液及び硝酸銀水溶液の液温は、それぞれ10℃及び5℃に設定した。

上記反応液から銀微粒子凝集体を遠心分離機で濾過し、銀微粒子凝集体のケーキを得た。その後、このケーキに純水を加えて洗い出しを行い、銀微粒子コロイ

5 ド水系第一分散液 (Ag : 0.5%) 30700 g を得た。

このようにして得られた銀微粒子コロイド水系第一分散液 (Ag : 0.5%) を、限外濾過により濃縮・洗浄することによって、銀微粒子コロイド水系第二分散液で構成される実施例1に係る銀微粒子コロイド分散液 (Ag : 40%、残部 : 水) を得た。この銀微粒子コロイド分散液中の溶媒 (水) の電気伝導度は、
10 限外濾過の濾液を測定して得た値で130 μ S/cmであった。また、銀微粒子の粒径は2~8 nmであった。

次に、実施例1に係る銀微粒子コロイド分散液を、アプリケーター (ギャップ : 125 μ m) により、室温のガラス基板 (厚さ3mmのソーダライムガラス) 上に印刷塗布し、乾燥した後、大気中にて160℃で20分間加熱処理することによって実施例1に係る銀導電膜を得た。この銀導電膜の膜厚は0.30 μ mであり、表面抵抗値は0.7 Ω /□であった。
15

尚、上記ガラス基板は、使用前に酸化セリウム系研磨剤で研磨処理し、純水により洗浄し、乾燥して用いた。銀導電膜の表面抵抗は、三菱化学 (株) 製の表面抵抗計ロレスタAP (MCP-T400) を用い測定した。また、銀微粒子の粒径は、日本電子製の透過電子顕微鏡を用いて測定した。
20

[実施例2]

実施例1で得た銀微粒子コロイド分散液を、純水でAg濃度20%に希釈した。この実施例2に係る銀微粒子コロイド分散液 (Ag : 20%) を、アプリケーター (ギャップ : 125 μ m) により、室温のガラス基板 (厚さ3mmのソーダライムガラス) 上に印刷塗布し、乾燥した後、大気中にて115℃で60分間加
25

熱処理した。得られた実施例2に係る銀導電膜は、膜厚が $0.16\ \mu\text{m}$ であり、表面抵抗値は $2.2\ \Omega/\square$ であった。

[実施例3]

5 実施例2と同じ銀微粒子コロイド分散液 ($\text{Ag}: 20\%$) を、アプリケーションター (ギャップ: $125\ \mu\text{m}$) により、室温のガラス基板 (厚さ 3mm のソーダライムガラス) 上に印刷・塗布し、乾燥した後、大気中にて 95°C で 120 分間加熱処理した。得られた実施例3に係る銀導電膜は、膜厚が $0.16\ \mu\text{m}$ であり、表面抵抗値は $3.6\ \Omega/\square$ であった。

上記した実施例の結果から、以下のことが確認される。

10 まず、各実施例に係る銀微粒子コロイド分散液は、湿式反応と限外濾過という非常に簡単な方法で得られているため、極めて安価に製造することが可能である。また、この銀微粒子コロイド分散液を用いることにより、印刷・塗布しかつ乾燥した膜を $95\sim 160^\circ\text{C}$ という低温で加熱処理した場合でも、低抵抗の導電膜を得ることができる。このことは、銀微粒子コロイド分散液中の銀微粒子の分散安定性が高く、銀微粒子が細密に充填していること、並びに分散剤その他の不純物
15 量が少ないため、銀微粒子同士の焼結が低温でも進行していることを示している。

[比較例1]

ガス中蒸発法を用い、銀を減圧下のガス中で蒸発・凝縮させ、分散剤を含んだ溶剤中に回収することにより、銀微粒子コロイド分散ペースト ($\text{Ag}: 20\%$)
20 を製造した。この銀微粒子コロイド分散ペーストを用いた以外は実施例1と同様にして、比較例1に係る銀導電膜を形成した。得られた導電膜の表面抵抗値は $1\text{M}\ \Omega/\square$ 以上であった。

[実施例4]

23.1%硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 水溶液 3900g と37.5%クエン酸ナトリウム [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COONa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] 水溶液 4800g との混合液と、9.1%硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液 3300g とを、それぞれ 870g
25

／分及び330 g／分の流量で、上記スタティックミキサーを用いて10分間混合し、銀微粒子凝集体を含む反応液を得た。尚、上記混合時における硫酸鉄水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液及び硝酸銀水溶液の液温は、それぞれ10℃及び5℃に設定した。

- 5 上記反応液から銀微粒子凝集体を遠心分離機で濾過し、銀微粒子凝集体のケーキを得た。その後、このケーキに純水を加えて洗い出しを行い、銀微粒子コロイド水系第一分散液（Ag：0.5%）30700 gを得た。

このようにして得られた銀微粒子コロイド水系第一分散液（Ag：0.5%）を、限外濾過により濃縮・洗浄することによって、銀微粒子コロイド水系第二分散液（Ag：40%、残部：水）を得た。この銀微粒子コロイド水系第二分散液の溶媒（水）の電気伝導度は、限外濾過の濾液を測定して得た値で130 μ S / cmであった。また、銀微粒子の粒径は2～8 nmであった。

10

次に、上記銀微粒子コロイド水系第二分散液に、ジメチルスルホキシド（DMSO）、1-ブタノール（NBA）、ジアセトンアルコール（DAA）、エタノール（EA）を加えて、実施例4に係る銀微粒子コロイド分散液（Ag：10%、DMSO：2.5%、H₂O：15%、EA：48.5%、NBA：8%、DAA：16%）を得た。粘度は、4 mPa・sであった。

15

次に、実施例4に係る銀微粒子コロイド分散液を、線径0.4 mmのワイヤーバーで、PETフィルム（厚さ：100 μ m、プライマー処理品）上に塗布し、大気中にて70℃で5分間、続けて150℃で10分間加熱処理することによって実施例4に係る銀導電膜を得た。この銀導電膜の膜厚は0.16 μ mであり、表面抵抗値は0.7 Ω / □であった。また、可視光線反射率は、64%であった。実施例4に係る銀導電膜の反射プロファイルを図1に示す。

20

尚、実施例4に係る銀微粒子コロイド分散液の粘度は、山一電機(株)製振動式粘度計VM-100-L（粘度：10 mPa・s以下）、及び、B型粘度計（粘度：10 mPa・s以上）を用いて測定した。B型粘度計の測定では、No. 4

25

ローターを用い回転数：12rpmで行った。銀導電膜の表面抵抗は、三菱化学（株）製の表面抵抗計ロレスタAP（MCP-T400）を用い測定した。また、銀微粒子の粒径は、日本電子製の透過電子顕微鏡を用いて測定した。可視光線反射率、及び反射プロファイルは、日立製作所（株）製の分光光度計（U-400）を用いて測定した。

〔実施例5〕

実施例4で得た銀微粒子コロイド水系第二分散液に、ジメチルスルホキシド（DMSO）、1-ブタノール（NBA）、ジアセトンアルコール（DAA）、エタノール（EA）を加えて、実施例5に係る銀微粒子コロイド分散液（Ag：10%、DMSO：1.0%、H₂O：15%、EA：50.0%、NBA：8%、DAA：16%）を得た。粘度は、4mPa・sであった。

この銀微粒子コロイド分散液を用いた以外は、実施例4と同様に行い、実施例5に係る銀導電膜を得た。この銀導電膜の膜厚は0.16μmであり、表面抵抗値は0.8Ω/□であった。また、可視光線反射率は、61%であった。実施例5に係る銀導電膜の反射プロファイルも図1に示す。

〔実施例6〕

実施例4で得た銀微粒子コロイド水系第一分散液（Ag：0.5%）を、限外濾過により濃縮・洗浄することによって、銀微粒子コロイド水系第二分散液（Ag：50%、残部：水）を得た。この銀微粒子コロイド水系第二分散液中の溶媒（水）の電気伝導度は、限外濾過の濾液を測定して得た値で110μS/cmであった。また、銀微粒子の粒径は2～8nmであった。

上記銀微粒子コロイド水系第二分散液に、ジメチルスルホキシド（DMSO）、1-ブタノール（NBA）、ジアセトンアルコール（DAA）、エタノール（EA）を加えて、実施例6に係る銀微粒子コロイド分散液（Ag：20%、DMSO：5%、H₂O：20%、EA：40.0%、NBA：5%、DAA：10%）を得た。粘度は、5000mPa・sであった。

次に、実施例6に係る銀微粒子コロイド分散液を、線径0.15mmのワイヤーバーで、PETフィルム（厚さ：100 μ m、プライマー処理品）上に塗布し、大気中にて70℃で5分間、続けて150℃で10分間加熱処理することによって実施例6に係る銀導電膜を得た。この銀導電膜の膜厚は0.16 μ mであり、
5 表面抵抗値は0.8 Ω /□であった。また、可視光線反射率は63%であった。

[実施例7]

実施例6で得た銀微粒子コロイド水系第二分散液に、水、ジメチルスルホキシド（DMSO）、1-ブタノール（NBA）、ジアセトンアルコール（DAA）、エタノール（EA）を加えて、実施例7に係る銀微粒子コロイド分散液（Ag：
10 20%、DMSO：5%、H₂O：25%、EA：35.0%、NBA：5%、DAA：10%）を得た。粘度は、500mPa・sであった。

次に、実施例7に係る銀微粒子コロイド分散液を、線径0.15mmのワイヤーバーで、PETフィルム（厚さ：100 μ m、プライマー処理品）上に塗布し、大気中にて70℃で5分間、続けて150℃で10分間加熱処理することによって実施例7に係る銀導電膜を得た。この銀導電膜の膜厚は0.14 μ mであり、
15 表面抵抗値は0.9 Ω /□であった。また、可視光線反射率は63%であった。

[比較例2]

実施例4で得た銀微粒子コロイド水系第二分散液に、ジメチルスルホキシド（DMSO）を加えず、1-ブタノール（NBA）、ジアセトンアルコール（DAA）、エタノール（EA）を加えて、比較例2に係る銀微粒子コロイド分散液（Ag：10%、H₂O：15%、EA：51.0%、NBA：8%、DAA：
20 16%）を得た。粘度は、4mPa・sであった。この銀微粒子コロイド分散液を用いた以外は、実施例4と同様に行い、比較例2に係る銀導電膜を得た。この銀導電膜の膜厚は0.17 μ mであり、表面抵抗値は1.0 Ω /□であった。
25 また、可視光線反射率は、26%であった。比較例2に係る銀導電膜の反射プロファイルも図1に示す。

これ等実施例4～7の結果から、以下のことが確認される。まず、各実施例に係る銀微粒子コロイド分散液は、湿式反応と限外濾過という非常に簡単な方法で得られているため、極めて安価に製造することが可能である。また、この銀微粒子コロイド分散液を用いることにより、ガラス、プラスチックなどの各種基材に
5 適用でき、かつ銀微粒子コロイド分散液の粘度を自由に制御可能なため各種印刷・塗布方式に対応可能で、更に、印刷又は塗布後の加熱処理温度が低い場合でも、低抵抗の導電膜を得ることができる。このことは、銀微粒子コロイド分散液中の銀微粒子の分散安定性が高く、銀微粒子が細密に充填していること、並びに分散剤その他の不純物量が少ないため、銀微粒子同士の焼結が低温でも進行して
10 いることを示している。

[実施例8]

23.1%硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 水溶液3900gと37.5%クエン酸ナトリウム [$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{COONa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] 水溶液4800gとの混合液と、9.1%硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液3300gとを、それぞれ870g
15 /分及び330g/分の流量で、上記スタティックミキサーを用いて10分間混合し、銀微粒子凝集体を含む反応液を得た。尚、上記混合時における硫酸鉄水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液及び硝酸銀水溶液の液温は、それぞれ10℃及び5℃に設定した。

上記反応液から銀微粒子凝集体を遠心分離機で濾過し、銀微粒子凝集体のケーキを得た。その後、このケーキに純水を加えて洗い出しを行い、銀微粒子コロイド水系第一分散液 (Ag : 0.5%) 30700gを得た。
20

このようにして得られた銀微粒子コロイド水系第一分散液 (Ag : 0.5%) を、限外濾過により濃縮・洗浄することによって、銀微粒子コロイド水系第二分散液 (Ag : 60%、残部 : 水) を得た。この銀微粒子コロイド水系第二分散液中の溶媒 (水) の電気伝導度は、限外濾過の濾液を測定して得た値で150 μ
25 S/cmであった。また、銀微粒子の粒径は2～8nmであった。

上記銀微粒子コロイド水系第二分散液に、ジメチルスルホキシド (DMSO) を加えた後、減圧加熱して水分を完全に除去して、高濃度銀ケーキ (Ag : 80%、DMSO : 20%) を得た。

5 上記高濃度銀ケーキに、エチレングリコールモノブチルエーテルを加えて、実施例 8 に係る銀微粒子コロイド分散液 (Ag : 20%、DMSO : 5%、エチレングリコールモノブチルエーテル : 75%) を得た。粘度は、10 mPa・s であった。

次に、実施例 8 に係る銀微粒子コロイド分散液を、線径 0.15 mm のワイヤーバーで、PET フィルム (厚さ : 100 μ m、プライマー処理品) 上に塗布し、
10 大気中にて 70℃ で 5 分間、続けて 120℃ で 30 分間加熱処理することによって実施例 8 に係る銀導電膜を得た。この銀導電膜の膜厚は 0.18 μ m であり、表面抵抗値は 1.0 Ω /□であった。

尚、この銀微粒子コロイド分散液の粘度は、山一電機 (株) 製振動式粘度計 VM-100-L を用いて測定した。銀導電膜の表面抵抗は、三菱化学 (株) 製の表面抵抗計ロレスタ AP (MCP-T400) を用い測定した。また、銀微粒子の
15 粒径は、日本電子製の透過電子顕微鏡を用いて測定した。

[実施例 9]

実施例 8 の銀微粒子コロイド分散液を用いインクジェット印刷して、幅 : 100 μ m のラインを形成した。インクジェット印刷後の加熱処理は、実施例 8 と同様に行い、実施例 9 に係る銀導電膜を得た。この銀導電膜の膜厚は 0.2 μ m
20 であり、ライン形状 (長さ、幅) とその抵抗値から換算した表面抵抗値は 1.0 Ω /□であった。

これ等実施例 8～9 の結果から、以下のことが確認される。まず、各実施例に係る銀微粒子コロイド分散液は、湿式反応と限外濾過という非常に簡単な方法で
25 得られているため、極めて安価に製造することが可能である。また、この銀微粒子コロイド分散液を用いることにより、ガラス、プラスチックなどの各種基材に

- 適用でき、かつ銀微粒子コロイド分散液の粘度を自由に制御可能なため各種印刷・塗布方式に対応可能で、更に、印刷又は塗布後の加熱処理温度が低い場合でも、低抵抗の導電膜を得ることができる。このことは、銀微粒子コロイド分散液中の銀微粒子の分散安定性が高く、銀微粒子が細密に充填していること、並びに
- 5 分散剤その他の不純物量が少ないため、銀微粒子同士の焼結が低温でも進行していることを示している。

産業の利用可能性

- 以上のように、本発明の製造方法で得られる水系、水-有機溶媒系および有機
- 10 溶媒系の銀微粒子コロイド分散液は、分散安定性に優れ、印刷又は塗布後の加熱処理温度が低い場合でも高い導電膜が得られ、しかも各種印刷・塗布方式に対応可能であるため、スクリーン印刷、インクジェット印刷などにより銀導電層や抗菌コーティングなどを基板上に形成するのに適している。

請 求 の 範 囲

1. 硫酸鉄(II)水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に、硝酸銀水溶液を反応させて銀微粒子凝集体を生成させる反応工程と、得られた銀微粒子凝集体を濾過して銀微粒子凝集体のケーキを得る濾過工程と、このケーキに純水を加えて純水中に銀微粒子が分散した銀微粒子コロイド水系第一分散液を得る分散工程と、この銀微粒子コロイド水系第一分散液を濃縮・洗浄する濃縮・洗浄工程とを備えることを特徴とする水系の銀微粒子コロイド分散液の製造方法。
- 5 2. 水系の上記銀微粒子コロイド分散液から銀微粒子を除去した溶媒部分の電気伝導度を $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下とすることを特徴とする請求の範囲第1項記載の銀微粒子コロイド分散液の製造方法。
- 10 3. 水系の上記銀微粒子コロイド分散液中の銀微粒子の平均粒径が $1 \sim 30 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の銀微粒子コロイド分散液の製造方法。
- 15 4. 水系の上記銀微粒子コロイド分散液中の銀微粒子の濃度が $10 \sim 70$ 重量%であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の銀微粒子コロイド分散液の製造方法。
5. 請求の範囲第1項～第4項記載のいずれかの方法により製造された水系の銀微粒子コロイド分散液。
- 20 6. 水を溶媒とし、銀微粒子が $10 \sim 70$ 重量%の濃度で分散しており、分散剤を含まず、銀微粒子を除去した溶媒部分の電気伝導度が $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることを特徴とする水系の銀微粒子コロイド分散液。
7. 上記銀微粒子の平均粒径が $1 \sim 30 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求の範囲第6項記載の銀微粒子コロイド分散液。
- 25 8. 請求の範囲第5項～第7項記載のいずれかの銀微粒子コロイド分散液を用いて形成されたことを特徴とする銀導電膜。

9. 硫酸鉄(II)水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に、硝酸銀水溶液を反応させて銀微粒子凝集体を生成させる反応工程と、得られた銀微粒子凝集体を濾過して銀微粒子凝集体のケーキを得る濾過工程と、このケーキに純水を加えて純水中に銀微粒子が分散した銀微粒子コロイド水系第一分散液を得る分散工程と、この銀微粒子コロイド水系第一分散液を濃縮・洗浄して銀微粒子コロイド水系第二分散液を得る濃縮・洗浄工程と、この銀微粒子コロイド水系第二分散液に有機溶媒を加える希釈・粘度調整工程を備えることを特徴とする水-有機溶媒系の銀微粒子コロイド分散液の製造方法。
10. 上記有機溶媒が、少なくともジメチルスルホキシドを含むことを特徴とする請求の範囲第9項に記載の銀微粒子コロイド分散液の製造方法。
11. 上記銀微粒子コロイド水系第二分散液から銀微粒子を除去した溶媒部分の電気伝導度を $200\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下とすることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の銀微粒子コロイド分散液の製造方法。
12. 水-有機溶媒系の上記銀微粒子コロイド分散液中の銀微粒子の平均粒径が $1\sim 30\text{ nm}$ であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の銀微粒子コロイド分散液の製造方法。
13. 水-有機溶媒系の上記銀微粒子コロイド分散液中の銀微粒子の濃度が $10\sim 70$ 重量%であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の銀微粒子コロイド分散液の製造方法。
14. 請求の範囲第9項～第13項記載のいずれかの方法により製造された水-有機溶媒系の銀微粒子コロイド分散液。
15. 水、および有機溶媒を溶媒とし、銀微粒子が $10\sim 70$ 重量%の濃度で分散しており、分散剤を含まず、粘度が $1\sim 1,000,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲に制御されていることを特徴とする水-有機溶媒系の銀微粒子コロイド分散液。
16. 上記有機溶媒が、少なくともジメチルスルホキシドを含むことを特徴とする請求の範囲第15項に記載の銀微粒子コロイド分散液。

17. 上記銀微粒子の平均粒径が1～30 nmであることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の銀微粒子コロイド分散液。
18. 請求の範囲第14項～第17項記載のいずれかの銀微粒子コロイド分散液を用いて形成されたことを特徴とする銀導電膜。
- 5 19. 硫酸鉄(II)水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に、硝酸銀水溶液を反応させて銀微粒子凝集体を生成させる反応工程と、得られた銀微粒子凝集体を濾過して銀微粒子凝集体のケーキを得る濾過工程と、このケーキに純水を加えて純水中に銀微粒子が分散した銀微粒子コロイド水系第一分散液を得る分散工程と、この銀微粒子コロイド水系第一分散液を濃縮・洗浄して銀微粒子コロイド
- 10 水系第二分散液を得る濃縮・洗浄工程と、この銀微粒子コロイド水系第二分散液に有機溶媒を加えた後水分を除去する溶媒置換工程を備えることを特徴とする有機溶媒系の銀微粒子コロイド分散液の製造方法。
20. 上記有機溶媒が、少なくともジメチルスルホキシドを含むことを特徴とする請求の範囲第19項に記載の銀微粒子コロイド分散液の製造方法。
- 15 21. 上記銀微粒子コロイド水系第二分散液から銀微粒子を除去した溶媒部分の電気伝導度を200 μ S/cm以下とすることを特徴とする請求の範囲第19項に記載の銀微粒子コロイド分散液の製造方法。
22. 有機溶媒系の上記銀微粒子コロイド分散液中の銀微粒子の平均粒径が1～30 nmであることを特徴とする請求の範囲第19項に記載の銀微粒子コロイド
- 20 分散液の製造方法。
23. 有機溶媒系の上記銀微粒子コロイド分散液中の銀微粒子の濃度が10～70重量%であることを特徴とする請求の範囲第19項に記載の銀微粒子コロイド分散液の製造方法。
24. 請求の範囲第19項～第23項記載のいずれかの方法により製造された有
- 25 機溶媒系の銀微粒子コロイド分散液。

25. 有機溶媒に、銀微粒子が10～70重量%の濃度で分散しており、分散剤を含まず、粘度が1～1,000,000 mPa・sの範囲に制御されていることを特徴とする有機溶媒系の銀微粒子コロイド分散液。

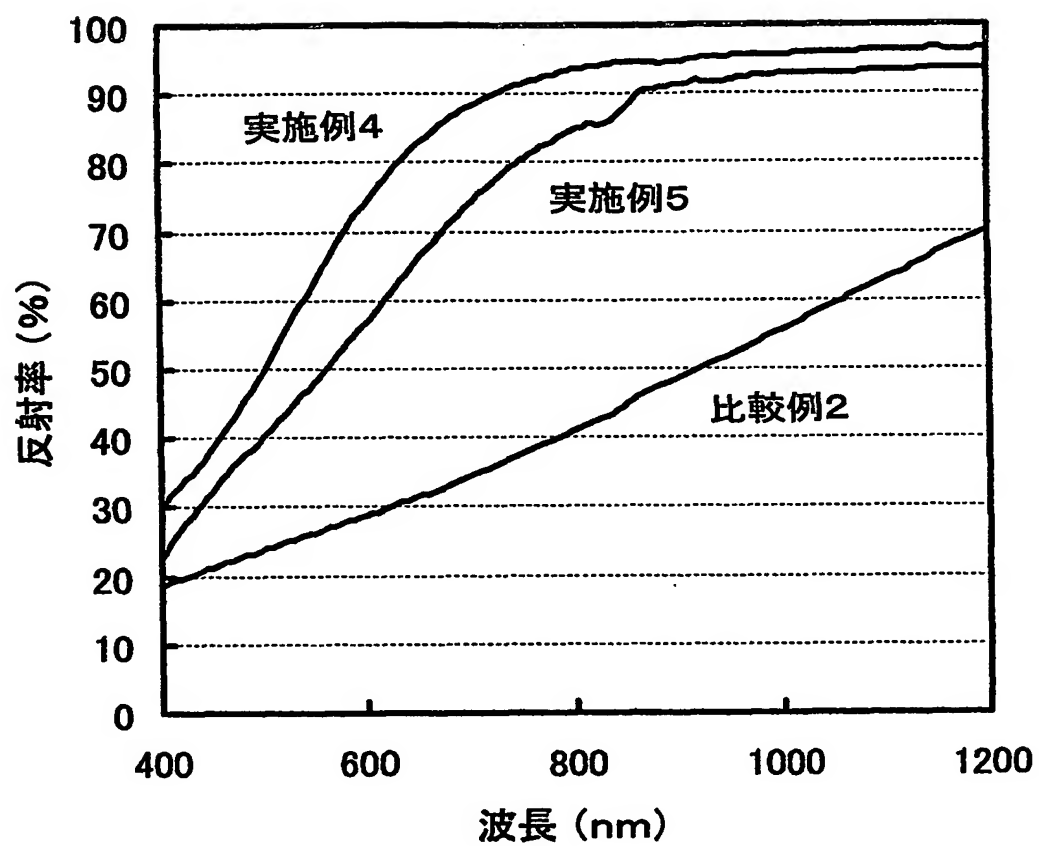
26. 上記有機溶媒が、少なくともジメチルスルホキシドを含むことを特徴とする請求の範囲第25項に記載の銀微粒子コロイド分散液。

27. 上記銀微粒子の平均粒径が1～30 nmであることを特徴とする請求の範囲第25項に記載の銀微粒子コロイド分散液。

28. 請求の範囲第24項～第27項記載のいずれかの銀微粒子コロイド分散液を用いて形成されたことを特徴とする銀導電膜。

1 / 1

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B22F9/24, H01B1/22, H01B13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B22F9/24, H01B1/22, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-87122 A (Mitsubishi Materials Corp.), 28. March, 2000 (28.03.00), Claims; Par. Nos. [0006], [0036], [0040] to [0043] & US 6451433 B1	1-28
Y	JP 10-330654 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 15 December, 1998 (15.12.98), Example 2 (Family: none)	1-28
Y	JP 2000-268639 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 29 September, 2000 (29.09.00), Par. Nos. [0044] to [0045], [0054] to [0055], [0058] to [0060] & EP 1020890 A1	1-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 July, 2004 (28.07.04)Date of mailing of the international search report
10 August, 2004 (10.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006053

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-103158 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 08 April, 2003 (08.04.03), Claims; Par. Nos. [0010], [0023] to [0025], [0032] (Family: none)	1-28
Y	WO 01/057885 A1 (Toho Titanium Co., Ltd.), 09 August, 2001 (09.08.01), Claims; page 15, lines 6 to 18 & EP 1195773 A1	9-28
Y	JP 2001-93414 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 April, 2001 (06.04.01), Claims; Par. No. [0026] (Family: none)	9-28
P,X	JP 2003-193119 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 09 July, 2003 (09.07.03), Par. No. [0028]; examples (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F9/24, H01B1/22, H01B13/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F9/24, H01B1/22, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-87122 A (三菱マテリアル株式会社) 2000.03.28, 特許請求の範囲, 【0006】, 【0036】, 【0040】 - 【0043】 & US 6451433 B1	1-28
Y	JP 10-330654 A (住友大阪セメント株式会社) 1998.12.15, 実施例2 (ファミリーなし)	1-28
Y	JP 2000-268639 A (住友金属鉱山株式会社) 2000.09.29, 【0044】 - 【0045】, 【0054】 - 【0055】, 【0058】 - 【0060】 & EP 1020890 A1	1-28

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.07.2004

国際調査報告の発送日

10.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 猛

4K

9269

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-103158 A (日本ペイント株式会社) 2003. 04. 08, 特許請求の範囲, 【0010】, 【0023】-【0025】, 【0032】 (ファミリーなし)	1-28
Y	WO 01/057885 A1 (東邦チタニウム株式会社) 2001. 08. 09, 特許請求の範囲, 第15頁第6-18行 & EP 1195773 A1	9-28
Y	JP 2001-93414 A (旭硝子株式会社) 2001. 04. 06, 特許請求の範囲, 【0026】 (ファミリーなし)	9-28
PX	JP 2003-193119 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 07. 09, 【0028】, 実施例 (ファミリーなし)	1-8